

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-354837

(43)Date of publication of application : 09.12.1992

(51)Int.Cl. C22C 1/00

(21)Application number : 03-130053

(71)Applicant : HONDA MOTOR CO LTD
MASUMOTO TAKESHI
INOUE AKIHISA

(22)Date of filing : 31.05.1991

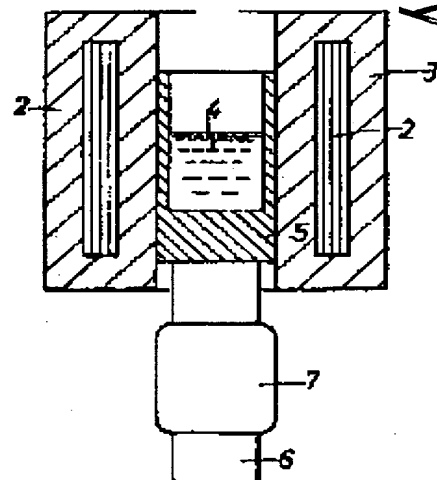
(72)Inventor : HORIMURA HIROYUKI

(54) PRODUCTION OF AMORPHOUS ALLOY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the productivity of an amorphous alloy by relaxing restrictions related to time and temp. for holding a raw material to a supercooled liquid state at the time of producing the amorphous alloy from a raw material having amorphous alloy composition.

CONSTITUTION: A copper case 5 changing the raw material 4 is set in a copper metallic mold 3. Heating temp. of the raw material 4 is held to the constant in the temp. range between vitrifying temp. T_g and crystallizing temp. T_x to make the raw material the supercooled liquid state. By activating an ultrasonic resonator 6, the vibration is imparted to the raw material 4 and the raw material 4 is held to a fluidizing state. By this method, the raw material 4 in the condition of the supercooled liquid, is stabilized and the time till crystallizing it is extended and, further, the temp. range at the time of forming the amorphous raw material 4 for preventing this crystallization can be extended.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-354837

(43) 公開日 平成4年(1992)12月9日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 2 C 1/00

A 8928-4K

審査請求 未請求 請求項の数2(全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平3-130053

(22) 出願日

平成3年(1991)5月31日

(71) 出願人 000005326

本田技研工業株式会社

東京都港区南青山二丁目1番1号

(71) 出願人 391008456

増本 健

宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8番22号

(71) 出願人 591112625

井上 明久

宮城県仙台市青葉区川内無番地 川内住宅

11-806

(72) 発明者 堀村 弘幸

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会

社本田技術研究所内

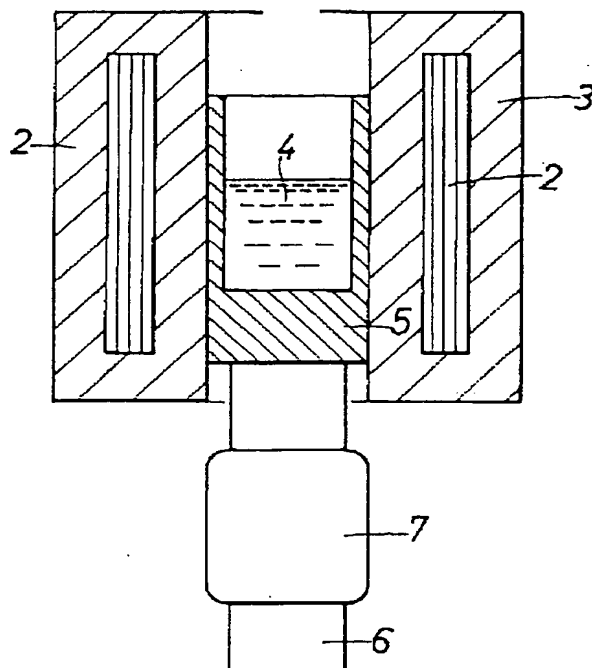
(74) 代理人 弁理士 落合 健 (外1名)

(54) 【発明の名称】 非晶質合金の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 非晶質合金組成の素材より非晶質合金を製造するに当り、素材を過冷却液体状態に保持するための時間および温度上の制約を緩和して非晶質合金の生産性を向上させる。

【構成】 銅金型3内に、素材4を入れた銅ケース5を設置する。素材4の加熱温度をガラス化温度 T_g および結晶化温度 T_x 間の温度範囲に一定に保って素材4を過冷却液体状態にする。超音波振動子6を作動させ、素材4に振動を与えてその素材4を流動状態に保持する。これにより過冷却液体状態にある素材4を安定化させて、結晶化までの時間を延長し、また結晶化を防止した非晶質素材4の成形時における温度範囲を広げることができる。



1

2

・【特許請求の範囲】

【請求項1】 非晶質合金組成の素材を、その素材のガラス化温度 T_g および結晶化温度 T_x 間の温度範囲において流動状態に保持し、次いで前記素材をガラス化温度 T_g 未満に冷却することを特徴とする非晶質合金の製造方法。

【請求項2】 前記非晶質合金組成の素材として、 $(T_x - T_g) K - 20 K = T K$ （ただし、 T_x ：素材の結晶化温度、 T_g ：素材のガラス化温度、 T ：絶対温度）としたとき、 $T K \geq 10 K$ の温度特性を有するものを用いる、請求項1記載の非晶質合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は非晶質合金の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、非晶質合金組成の素材より所定の形状を持つ非晶質合金を製造する場合、その素材を、そのガラス化温度 T_g および結晶化温度 T_x 間の温度範囲で過冷却液体状態に保持して、成形性および品質の向上を狙う、といった方法が試みられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来法においては、素材が過冷却液体状態より所定の温度下で比較的短時間のうちに結晶化するため、時間および温度上の制約が多く、その結果、非晶質合金の生産性が悪い、という問題がある。

【0004】 本発明は前記に鑑み、比較的簡単な手段を採用することによって、素材を過冷却液体状態に保持するための時間および温度上の制約を大幅に緩和し、これにより非晶質合金の生産性を向上させた前記製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明に係る非晶質合金の製造方法は、非晶質合金組成の素材を、その素材のガラス化温度 T_g および結晶化温度 T_x 間の温度範囲において流動状態に保持し、次いで前記素材をガラス化温度 T_g 未満に冷却することを特徴とする。

【0006】

【実施例】 非晶質合金の製造に当っては、基本的には、非晶質合金組成の素材を製造する工程と、その素材を、そのガラス化温度 T_g および結晶化温度 T_x 間の温度範囲で過冷却液体状態にすると共に流動状態に保持する工程と、素材をガラス化温度 T_g 未満に冷却する工程とが順次実施される。この場合、素材を流動状態に保持すると同時に素材を所定の形状に成形する、素材を流動状態に保持した後素材を所定の形状に成形する等の工程を加えてもよい。成形手段としては、鋳造、鍛造、プレス等が採用される。

【0007】 流動状態保持手段としては、過冷却液体状

態の素材に振動を与える、素材を流動させながら鋳造する等の素材全体を流動状態にする方法の外に、素材の一面側を全体的または部分的に膨脹させ、同時に他面側を全体的または部分的に収縮させる等の変形を与えて素材を局部的に流動状態にする方法も採用される。

【0008】 このように過冷却液体状態の素材を流動状態に保持すると、本来不安定な状態にある素材表面において、不均一な核生成を防止し、または結晶化の原因となるクラスタが結晶化に必要な大きさに成長するのを阻止することができ、これにより過冷却液体状態にある素材を安定化させて、結晶化までの時間を延長し、また結晶化を防止した非晶質素材の成形時における温度範囲を広げることが可能となる。

【0009】 【実施例1】

(a) 素材の製造

$Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ （数値は原子%、以下同じ）の組成を有する母合金を高周波溶解法により溶製し、その母合金を口径0.3mmの石英ノズルより9000rpmで回転する銅金型内へ噴出して、図1に示すように、外径約40mm、内径約30mm、厚さ約5mmのリング材1を成形した。

【0010】 図2は、リング材1のX線回折図であり、本図において急峻なピークのない非晶質特有のハローパターンが見られることから、リング材1は非晶質合金組成を有することが判る。

【0011】 図3は、リング材1の示差熱量分析図であり、本図より、リング材1のガラス化温度 T_g は140.9℃、結晶化温度 T_x は201.0℃であり、また温度 $(T_g + 20) K$ 以上で一定の比熱を保持することから、過冷却液体状態が安定であることが判る。なお、 K は絶対温度を意味し、以下同じである。

【0012】 次いでリング材1を破碎して、縦、横および長さがそれぞれ約5mmのペレット状素材を製造した。この素材は、当然に非晶質合金組成を有する。

(b) 非晶質合金の製造

図4に示すように、ヒータ2により温度制御された銅金型3内に、素材4を入れた銅ケース5を設置し、素材4および銅ケース5の加熱温度を、ガラス化温度 T_g および結晶化温度 T_x 間の温度範囲に一定に保って、その素材4を過冷却液体状態にした。そして、水冷ジャケット7を備えた超音波振動子6を作動させて素材4に振動を与え、これにより素材4を流動状態に保持した。所定時間経過後、超音波振動子6を下降させて銅ケース5を銅金型3外に出し、素材4をガラス化温度 T_g 未満に冷却して合金を得た。

【0013】 この作業を、加熱温度および流動状態保持時間を変えて繰返し行うことにより加熱温度と結晶化までの時間との関係を求めたところ、図5の結果が得られた。この場合、結晶化の判断はX線回折法により行われた。

・【0014】図5において、線a₁は振動を与えた場合に、また線a₂は振動を与えなかった場合にそれぞれ該当する。

【0015】図5、線a₁、a₂を比較すると明らかなように、振動を与えた場合には、結晶化までの時間が振動を与えなかった場合よりも延長されていることが判る。例えば、加熱温度を160℃に設定した場合には、本発明によれば、非晶質合金製造に当たっての許容時間が約100分間となり、振動を与えなかった場合に比べて約2倍に延長されるものである。

【0016】〔実施例2〕素材としては、実施例1と同様のペレット状素材を用いる。

【0017】図6に示すように、素材4を銅金型8のシリンダ孔9内に装入し、その銅金型4に内蔵されたヒータ（図示せず）によって銅金型8および素材4の加熱温度を、ガラス化温度T_gおよび結晶化温度T_x間の温度範囲にある170℃（一定）に保って、その素材4を過冷却液体状態にした。そして、シリンダ孔9に摺動自在に嵌合されたプランジャ10を1.0mm/minの一定速度で下降させて素材4を直径5mmのスプル11より、直径200mm、深さ2mmの円盤状キャビティ12の中心部に極く緩慢に押出した。素材4はキャビティ12内を中*

*心部より外周部に向って展延し、これにより素材4は流動状態に保持される。

【0018】所定時間経過後、銅金型8に内蔵された冷却手段（図示せず）を作動させて素材4をガラス化温度T_g未満に冷却し、図7に示す円盤状合金13を得た。

【0019】この作業を、流動状態保持時間を変えて繰返し行うことにより、その流動状態保持時間と結晶化の有無との関係を調べたところ、表1の結果が得られた。この場合、図7に示すように、テストピース14は円盤状合金13の外周部から切出され、したがって最も長く流動状態に保持された部分を検査対象とした。また、結晶化の有無は、X線回折法および示差熱量分析法により判断された。

【0020】比較例は、銅金型の前記と同一寸法のキャビティに、前記と同一の素材を入れて、銅金型および素材を加熱温度170℃に保った場合に該当し、この場合には素材は全く流動しない。

【0021】表1において、「○」は非晶質状態にあることを、また「×」は結晶化していることをそれぞれ示す。

【0022】

【表1】

	流動状態保持時間				
	5分	10分	15分	20分	25分
本発明	○	○	○	○	×
比較例	○	○	×	×	×

【0023】表1から明らかなように、素材を流動状態に保持すると、結晶化までの時間が流動状態に保持しなかった場合に比べて、略2倍に延長されることが判る。

【0024】図8は、流動状態保持時間を、約20分に設定して得られた非晶質合金のX線回折図であり、急峻なピークの無い非晶質特有のハローパターンが見られる。

【0025】図9は、20分経過後における比較例合金のX線回折図であり、結晶化に伴い急峻なピークが現われることが判る。

※40

	加熱温度				
	155℃	160℃	165℃	170℃	175℃
本発明	○	○	○	×	×
比較例	○	×	×	×	×

【0028】表2から明らかなように、素材を流動状態に保持すると、結晶化するまでの温度範囲を比較例に比

※【0026】次に、前記同様に図6の銅金型8および素材4を用い、流動状態保持時間を50分（一定）に設定し、また加熱温度を変化させて、加熱温度と結晶化の有無との関係を調べたところ、表2の結果が得られた。この場合、テストピースの切出し方、結晶化の有無の判断法、「○」、「×」については前記と同じである。また比較例の場合には素材は全く流動しない。

【0027】

【表2】

べて、略10℃広げることができる。

【0029】次に、本発明で用いられる素材の製造、鍛

造、プレス等における成形性について考察する。

【0030】非晶質合金は、略ガラス化温度 T_g 以上において可塑化するため、その成形可能温度範囲の最大温度幅は、図3に示すように $(T_x - T_g)$ Kとなる。

【0031】図10の線 b_1 は、前記素材 ($Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$) をガラス化温度 T_g 以上の温度に加熱したときの、素材の温度と粘度との関係を示す。本図より、素材の温度が $(T_g + 20)$ K以上になると、粘度が最も低くなることが明らかであり、この温度 $(T_g + 20)$ Kと粘度との関係は非晶質合金特有のものである。これは、図10の線 b_2 で示した $Al_{85}Ni_{15}Y_5Co_2$ の組成を有する非晶質合金素材の温度と粘度との関係からも裏付けられる。

【0032】したがって、成形可能温度範囲における最適温度幅 TK は、 $(T_x - T_g)$ K - 20 Kとなる。

【0033】前記のように、素材を流動状態に保持して*

素材	組成 (原子%)	T (K)	成形時の圧力 (kgf/cm ²)	評価
(1)	$Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$	40	≤ 5	良
(2)	$Mg_{75}Cu_{20}Y_{10}$	27	≤ 5	良
(3)	$La_{35}Ni_{35}Al_{30}$	16	15	良
(4)	$La_{30}Ni_{40}Al_{30}$	10	15	良
(5)	$Al_{85}Ni_{15}Y_5Co_2$	7	成形不能	不可
(6)	$Al_{85}Ni_{15}Y_{10}$	0	成形不能	不可

【0037】表3より、素材(1)～(4)が本発明において要求される条件を有するものであり、素材(5)、(6)は成形時の圧力を 20 kgf/cm^2 に上げても素材の粘度が高く、成形を行うことができなかった。

【0038】図11は、図10の線 b_2 に対応する素材(5)の示差熱量分析図であり、この素材(5)のガラス化温度 T_g は 268.7°C 、結晶化温度 T_x は 295.8°C である。本図より、最適温度幅 TK の狭いことが判る。

【0039】前記素材(1)～(4)によれば、成形温度および成形時の圧力が低くてよく、しかも非晶質であることから固化時の熱収縮が非常に小さくなり、これにより寸法精度の高い非晶質合金を容易に製造することができる。

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、前記のような特定の手段を採用することにより、時間および温度上の制約を大幅に緩和して非晶質合金の生産性を向上させることができる。

*過冷却液体状態を安定化させるためには、素材が温度 $(T_g + 20)$ K以上において、図3に示すように一定の比熱を保持することが必要であり、数多の実験の結果、素材における前記一定比熱保持状態を含む最適温度幅 TK は 10 K 以上であることが確認されている。

【0034】そこで、本発明においては、非晶質合金組成の素材として、 $(T_x - T_g)$ K - $20 \text{ K} = TK$ (ただし、 T_x : 素材の結晶化温度、 T_g : 素材のガラス化温度) としたとき、 $TK \geq 10 \text{ K}$ の温度特性を有するものを用いるものである。

【0035】表3は、各種素材における最適温度幅 TK と成形性との関係を示す。成形装置としては、図6の銅金型8が用いられた。

【0036】

【表3】

【図面の簡単な説明】

【図1】非晶質合金組成を有するリング材の斜視図である。

【図2】リング材のX線回折図である。

【図3】リング材の示差熱量分析図である。

【図4】銅金型の一例を示す縦断面図である。

【図5】結晶化までの時間と加熱温度との関係を示すグラフである。

【図6】銅金型の他例を示す縦断面図である。

【図7】円盤状合金の斜視図である。

【図8】非晶質合金のX線回折図である。

【図9】結晶質合金のX線回折図である。

【図10】素材の温度と素材の粘度との関係を示すグラフである。

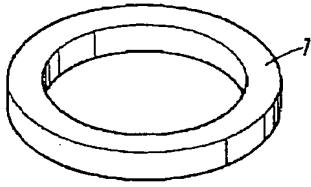
【図11】比較例素材の示差熱量分析図である。

【符号の説明】

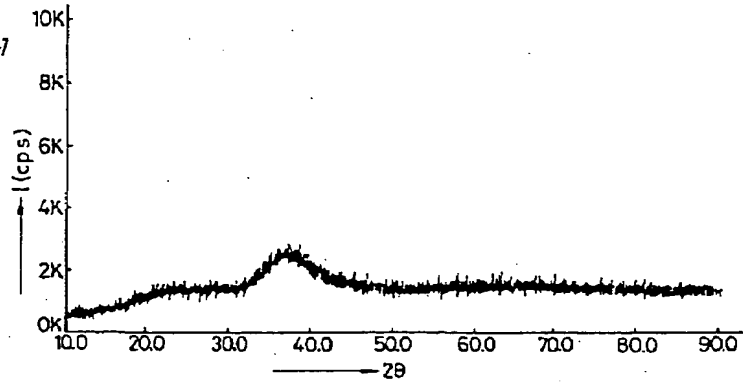
- 3 銅金型
- 4 素材
- 5 銅ケース
- 6 超音波振動子

-7 水冷ジャケット

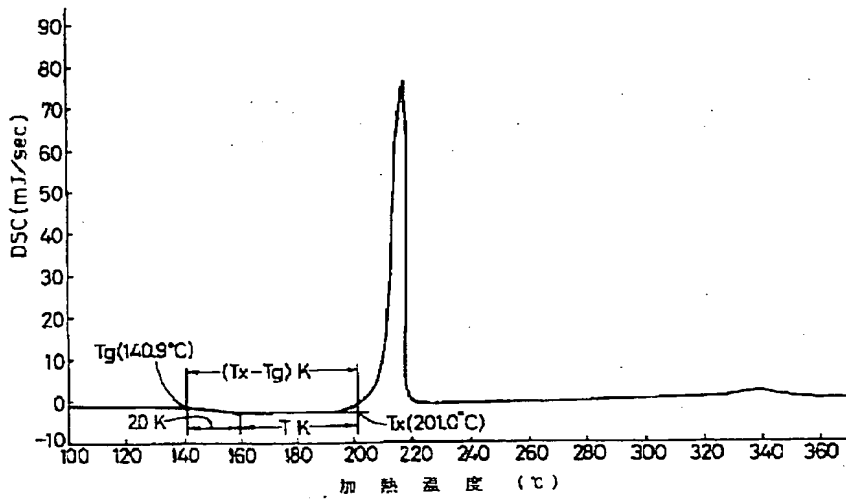
【図1】



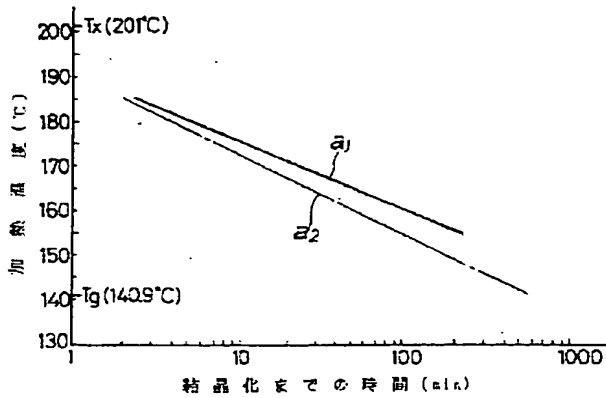
【図2】



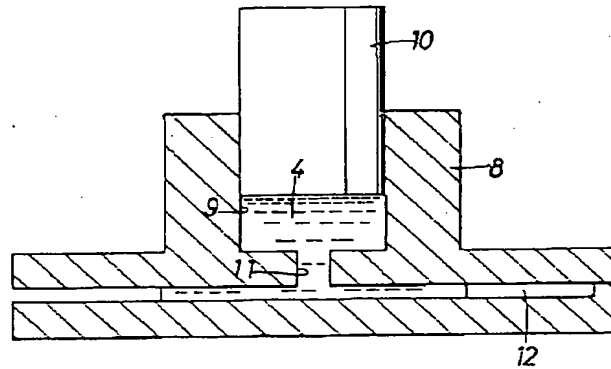
【図3】



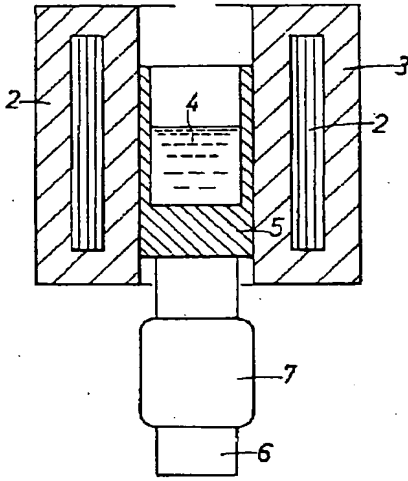
【図5】



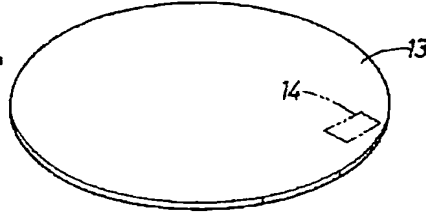
【図6】



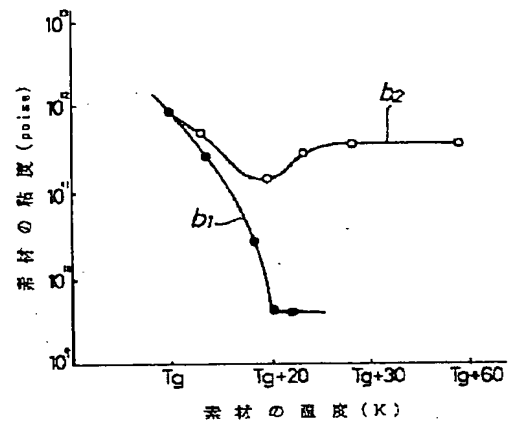
【図4】



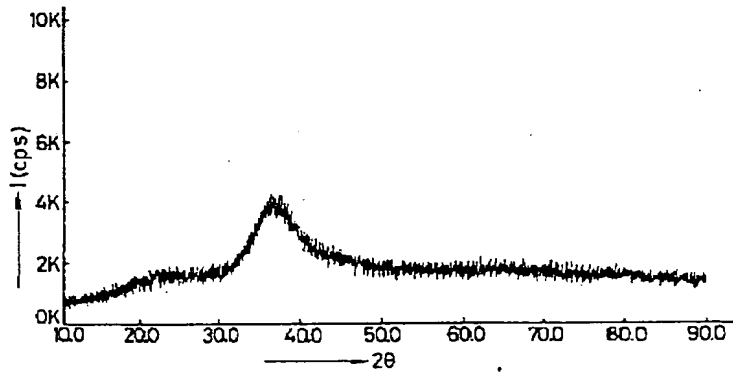
【図7】



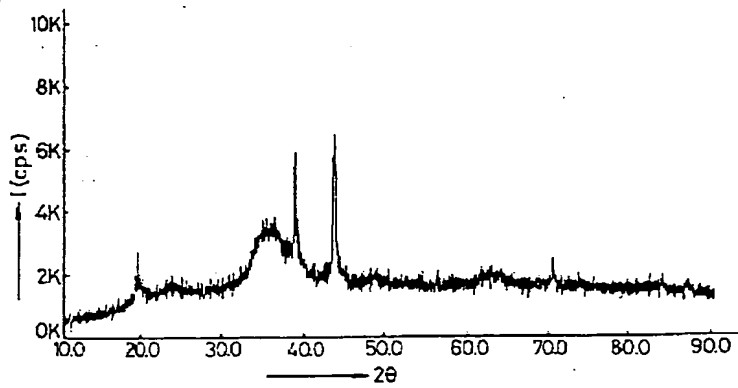
【図10】



【図8】



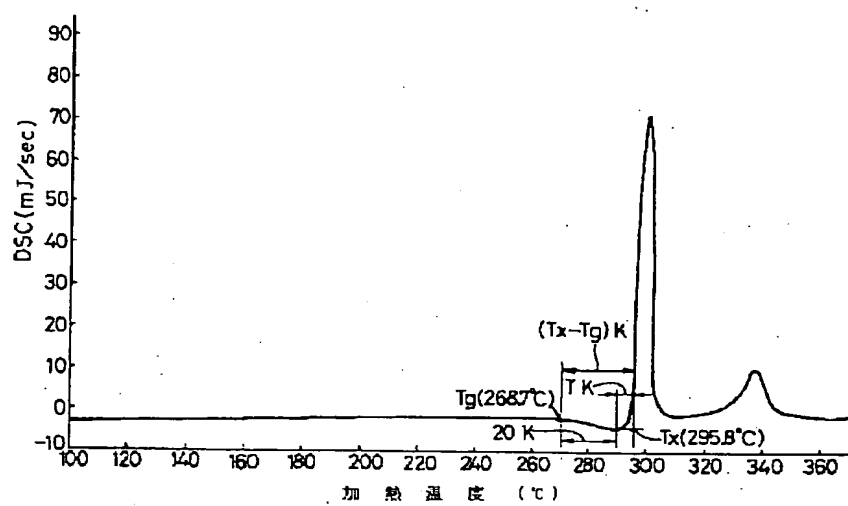
【図9】



(7)

特開平4-354837

【図11】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.